

Magnesium alloy having superior elevated-temperature properties and die castability

Publication number: CN1210897

Publication date: 1999-03-17

Inventor: LUO AIHUA A (JP); SHINODA TORU (JP)

Applicant: AISIN TAKAOKA LTD (JP)

Classification:






- international: C22C23/02; C22C23/00; C22C23/04; C22C23/00;
(IPC1-7): C22C23/04

- european:

Application number: CN19981003302 19980521

Priority number(s): US19970861056 19970521

Also published as:

 EP0879898 (A1)
 US5855697 (A1)
 JP10324941 (A)
 EP0879898 (B1)
 CA2238070 (C)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1210897

Abstract of corresponding document: **EP0879898**

A magnesium based alloy exhibiting superior elevated-temperature properties such as creep resistance and tensile strength and die castability such as reduced hot-cracking and die-sticking, contains about 2 to 9 wt.% aluminum, 6 to 12 wt.% zinc, 0.1 to 2.0 wt.% calcium, optionally 0.2 to 0.5 wt.% manganese, and the balance comprising magnesium. The alloy includes the intermetallic compound Mg-Al-Zn-Ca at the grain boundaries of the magnesium crystals. The alloy according to this invention may have a creep extension of less than about 0.6% at the tensile stress of about 35 MPa and the temperature of about 150 DEG C, and a tensile yield strength of at least 110 MPa at the temperature of about 150 DEG C. The alloy is particularly useful in die casting application.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

000001-(1968x2736x2 tiff)

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.

C22C 23/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98103302.4

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1210897A

[22]申请日 98.5.21 [21]申请号 98103302.4

[30]优先权

[32]97.5.21 [33]US[31]861056

[71]申请人 爱信高冈株式会社

地址 日本爱知县

[72]发明人 A·A·吕诺

T·希鲁达

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

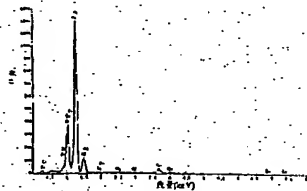
代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 具有优越高温性能和模铸性的镁合金

[57]摘要

一种呈现优越高温性能,如抗蠕变性与抗拉强度和模铸性,如降低热裂和粘模的镁基合金,它含有约 2—9wt%的铝,6—12wt%的锌,0.1—2.0wt%的钙,任选的 0.2—0.5%的锰,余量为镁。该合金在镁晶粒晶界上含有金属间化合物 Mg—Al—Zn—Ca。本发明合金在约 150℃温度下和约 35MPa 的拉伸应力下可具有小于约 0.6%的蠕变伸长,在约 150℃温度下可具有拉伸屈服强度至少 110MPa。该合金特别适用于模铸用途。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1、一种具有改进的高温性能和提高的铸造性的铸造镁基合金，该合金基本上含有(重量%)：约 2-9%的铝，约 6-12%的锌，约 0.1-2%的钙，余量为镁。
- 5 2、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金基本上含有 Al、Zn、Ca 和 Mg。
- 3、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金含有约 3-7%的 Al，约 6-10%的 Zn 和约 0.4-1.5%的 Ca。
- 4、权利要求 1 的镁基合金，进一步含有约 0.2-0.5%的 Mn。
- 5、权利要求 1 的镁基合金，进一步含有直到约 0.05%的 Si。
- 10 6、权利要求 1 的镁基合金，进一步含有直到约 0.004%的 Fe。
- 7、权利要求 1 的镁基合金，进一步含有直到约 0.001%的 Ni。
- 8、权利要求 1 的镁基合金，进一步含有直到约 0.008%的 Cu。
- 9、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金含有金属间化合物 Mg-Al-Zn-Ca 沉淀。
- 15 10、权利要求 9 的镁基合金，其中该合金含有约 5-30%(体积)的该沉淀。
- 11、权利要求 9 的镁基合金，其中该合金含有约 15-25%(体积)的该沉淀。
- 12、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金无 Si。
- 13、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金、铸态的，呈现 150℃的高温性能屈服强度至少 110MPa，在 150℃和约 35MPa 拉伸应力下 200 小时后的蠕变
- 20 伸长小于约 0.6%。
- 14、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金构成模铸零件。
- 15、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金无 $Mg_{17}Al_{12}$ 颗粒。
- 16、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金含有改进高温强度和抗蠕变性的有效量的钙和弥补由于钙含量模铸性降低的有效量的锌。
- 25 17、权利要求 1 的镁基合金，通过半固模铸或重力铸造制成成型零件。
- 18、权利要求 1 的镁基合金，基本上含有 3-6%的 Al，7-10%的 Zn，0.1-0.4%的 Ca，任选的 0.1-0.5%的 Mn，余为 Mg。
- 19、权利要求 1 的镁基合金，基本上含有 3-6%的 Al，7-10%的 Zn，0.4-0.8%的 Ca，任选的 0.1-0.5%的 Mn，余为 Mg。
- 30 20、权利要求 1 的镁基合金，其中该合金无稀土金属。

Figure 2

21、一种具有改进的高温性能的铸造镁基合金，该合金基本上由 Al、Zn、Ca 和 Mg 组成，该合金含有 $Mg_wAl_xZn_yCa_z$ 沉淀，式中 $W=20-40\%$ (原子)， $X=15-25\%$ (原子)， $Y=15-30\%$ (原子)和 $Z=2-20\%$ (原子)。

22、权利要求 21 的镁基合金，其中该合金含有 5-30%(体积)的该沉淀。

说 明 书

具有优越高温性能和模铸性的镁合金

5 本发明涉及镁基合金。本发明特别涉及具有优越高温力学性能的镁合金。本发明合金具有极好的铸造性，特别适用于模铸用途。

镁的比重低，约为铝的 $2/3$ ，钢的 $1/4$ ，使它特别适于减轻重量很关键的运输用途。镁在轻金属中也是惊人的强；事实上，镁在所有通常可获得的铸造金属当中具有最好的强度对重量之比。另外，镁可提供许多其它优点，例如好的
10 的阻尼能力、优越的铸造性、极好的加工性和好的耐蚀性。由于减轻车辆重量的要求日益增加，近年来汽车中镁合金零件的使用快速增长。

镁合金零件可由包括模铸、砂铸、石膏型铸造，耐用铸模铸造和熔模铸造的普通铸造法生产。

为了用于例如包括模铸汽车零部件的特殊用途发展了各种合金。在这些合金
15 中，镁-铝基合金，如 AM50A 和 AM60B 合金（“AM”表示添加铝和锰）含有约 5-6wt% 的铝和痕量的锰；和镁-铝-锌基合金，如 AZ91DP（“AZ”表示添加铝和锌）含有约 9wt% 的铝和约 1wt% 的锌，都被经济地定价并广泛用于制造汽车零部件。这些合金的一个缺点是高温强度低和抗蠕变性差。这使上述镁合金不适合用于汽车动力系统，由于在此系统部件，如变速箱在操作期间将遭受直到
20 150 °C 的温度。这些部件差的蠕变强度可导致在螺栓接合处的紧固力的降低，接着导致动力系统漏油。

可提供改进抗蠕变性的另一种镁合金表示为 AE42（“AE”表示添加铝和稀土金属）。这种合金含有约 4wt% 的铝和约 2wt% 的稀土元素。但是，由于使用稀土元素，这种合金模铸困难，且大量生产汽车部件不经济。

25 具有良好高温性能的其他镁合金几年来已经发展。这些合金可分成二组。第一组合金含有稀有和贵重元素，如银、钇、稀土和锆，它们主要发展重力砂铸并用于航天和核反应堆。第二组由美国专利 No.4997662、5078962 和 5147603 公开的许多实验合金组成。这些合金发展快速凝固工艺，如熔体离心铸造或喷雾沉积，在这工艺中可达到非常高的凝固速度（ 10^4 - 10^7 K/秒）。由于凝
30 固速度高，一些合金元素，如钙或锶的添加很高，一直到 7wt%，这有助于这

些合金在高温达很高的强度。遗憾地是，这些合金的抗蠕变性差，因为快速凝固处理的合金中的非常细少的晶粒组织。该合金组的另一个缺点是该工艺不能生产大的部件，并且工业生产成本太高。没有上述组的合金适合工业模铸汽车部件。

- 5 为改进抗蠕变性已研究了将钙添加到镁-铝基模铸合金的潜力。美国专利 No.847992 公开了添加 0.5-3wt% 的钙可使含直到 10wt% 的铝、直到 0.5wt% 的锰和直到 4wt% 的可能锌含量的镁基合金产生高的抗蠕变性。PCT/CA96/00091 揭示含有 2-6wt% 的铝和 0.1-0.8wt% 的钙的镁基合金在 150 °C 呈现优越的抗蠕变性。但是，两文献均承认具有高钙含量的合金在模铸期间有热裂倾向。英国专利指出通过确保合金的铁含量不小于 0.01wt%，更好在 0.015-0.03wt% 之间可十分肯定地抑制热裂倾向或至少降低到一个完全满意的程度。但是，目前已知这样高的铁含量将引起严重的腐蚀问题，因为按照 ASTM(American Society for Testing and Materials)标准 B93/B93M-94b 要求在现代高纯度和耐腐蚀镁合金中的铁含量容许限度为 0.004wt%。该 PCT 公开说明书证实使用大于 0.8wt% 的钙对合金模铸性有不利影响，由于有大范围的热裂和粘模(也称作“模焊”)。
- 10 题为“Magnesium in the Volkswagen”(F. Hollrigl-Rosta, E. Just, J.Kohler and H. Jelzer, Light Metal Age, 22-29, August 1980)的第三种出版物揭示，通过向含有约 8wt% 的铝和约 1wt% 的锌的 AZ81 镁合金中添加约 1wt% 的钙可显著改善抗蠕变性。但是，该出版物揭示该合金不能应用于模铸生产曲轴箱(汽车零件)，
- 15 因为铸件在模中粘附并发生热裂。

由上述三个文献可清楚看出，通过钙改进镁合金抗蠕变性的潜力不能完全实现，由于添加钙降低铸造性。所以，现有技术需要呈现改进的铸造性并提供足够蠕变强度的经济镁合金。

- 为解决上述镁合金的问题研究出本发明，所以，本发明的第一个目的是提供在直到 150 °C 的高温具有优越抗蠕变性和抗拉强度的镁合金(优于或等于 AE42 合金)。本发明又一个目的是提供在室温具有改进的抗拉强度的镁合金(优于或等于 AZ91D 合金)。本发明另一个目的是提供可用于生产汽车部件，它可通过模铸批量生产并成本低的镁合金。特别是，本发明的再一个目的是提供铸造性提高且保持同 AE42 合金一样好的抗蠕变性和高温强度。另外，本发明还有一个目的是提供耐腐蚀性等于 AZ91D 合金的镁合金。
- 20 25 30

5.2

本发明提供一种镁合金，它含有约 2-9wt% 的铝，约 6-12wt% 的锌和约 0.1-2wt% 的钙。该合金具有在直到 150 °C 的温度下优越的蠕变和拉伸性能、好的铸造性和低的成本。

更好，铝含量在约 3-7wt% 变化。在该合金中存在的锌量更好在约 6-10wt% 变化。另外，在该合金中的钙含量的更佳范围为约 0.4-1.5wt%。

如上所述，该合金的主要组成元素是镁、铝、锌和钙。该合金也可含有其它元素，例如约 0.2-0.5wt% 的锰和直到约 0.05wt% 的硅；和杂质，例如小于约 0.004wt% 的铁，小于约 0.001wt% 的镍和小于约 0.008wt% 的铜。

惊人的发现，按照本发明添加特定量的铝、锌和钙导致在镁晶界上形成 Mg-Al-Zn-Ca 金属间化合物。没有受理论所限，被认为 Mg-Al-Zn-Ca 金属间相导致高的冶金稳定性并在室温和高温强化合金的镁晶粒晶界。

较好，该合金含有约 5-30% (体积) 的金属间相，更好约 15-25% (体积) 的金属间相。

按照 ASMT 标准 E139-95 测量，本发明合金在约 150 °C 温度下，在约 35MPa 的拉伸应力下可具有小于约 0.6% 的蠕变伸长，且按 ASTM 标准 E21-92 测量，在约 150 °C 温度下可具有至少约 110MPa 的屈服强度。由于导致改进可铸造性 (减少热裂和粘模) 的高锌含量，该合金特别适用于模铸。本发明合金还具有好的耐蚀性 (按 ASTM 标准 B117-95 测量) 和低成本。

图 1 是用于获得本发明合金热裂试验数据的试样图；

图 2 是显示钙和锌含量对镁-5wt% 铝合金热裂倾向影响的曲线图；

图 3 是显示钙和锌含量对镁-5wt% 铝合金的粘模倾向影响的曲线图；

图 4 是显示按照本发明制备的镁合金的铸态显微组织的光学显微照片 (放大率: 1000X)；

图 5 是显示本发明合金包含含有铝、镁、锌和钙的金属间化合物的 EDS (分散能谱) 打印结果；

图 6 是显示各种 Mg 基合金蠕变试验结果的图；

图 7 是显示各种 Mg 基合金盐雾腐蚀试验结果的图；和

图 8 是显示各种 Mg 基合金模铸性评级的图。

本发明提供可模铸的具有改进高温性能的镁基合金，还能使用易获得的和低成本合金成分来经济地和重复成批生产模铸零件。按照一个实施方案，该合

05:20

金含有以达到改进蠕变强度和模铸性的量的添加元素。

本发明合金最好在镁基合金中含有锌、铝和钙。在本发明镁合金中这些添加元素的成分范围提供下述优点。

(a)铝

5 铝是镁基合金中熟知的合金元素，因为它有助于合金的室温强度和铸造性。为了获得这些有利的作用，按照本发明在合金中应含有 2wt% 的铝，更好至少 4wt% 的铝。但是，又知铝对镁合金的高温抗蠕变性和抗拉强度有不利的作用。这是因为当铝含量高时铝趋于同镁结合形成大量金属间化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ ，它熔点(437 °C)低，所以它对镁基合金的高温性能是有害的。所以，
10 铝范围较好的上限为 9%(重量)。为实现高温性能，如抗蠕变性和抗拉强度的改进，铝更好的上限为 7%(重量)。

(b)钙

在已发现的改进镁合金高温强度和抗蠕变性的元素之中，钙是最经济的(与银、钇和各种稀土元素相比)。所以，需要含有 0.2%(重量)或更多量的钙。
15 但是，当镁-铝基合金中含有钙时，合金的铸造性严重恶化到该合金不能通过普通模铸工艺可铸的程度。在本发明中，惊人和意外地发现，镁-铝-钙合金的铸造性可通过添加适量的锌，如约 6-12wt%，更好 6-10wt% 来恢复。基于这一重要的发现，在存在锌时，钙可添加的量直到 2wt%，更好直到 1.5wt%，以便让合金达到最大抗蠕变性同时保持好的模铸性。

20 (c)锌

锌改进镁合金的室温强度和铸造性，在镁铸造合金，如 AZ91D 中一般含有直到 1wt% 的锌。在本发明中，选择显著高的锌含量范围，即约 6-12wt%，更好约 6-10wt%，这基于两个理由：首先，因为在该合金中的铝含量相对低，为了获得好的高温强度和抗蠕变性，使用高锌含量作为一个补充，以使提高该
25 合金的室温强度和铸造性，第二，且更重要的是锌惊人和意外地恢复含有直到约 2wt% 的钙和镁合金的模铸性。锌含量范围的上限为约 12wt%，更好约 10wt%，以使合金保持低的比重。

本发明合金设计的另一个认识可从下述钙和锌含量对镁-铝基合金的铸造性的影响的研究获得。模铸性可按照热裂和粘模倾向来评价。为了评价热裂，
30 使用真空模铸系统来铸造如图 1 所示的试样。设计在试样的中部截面减小，以

使产生在凝固收缩期间依赖合金的铸造性引起不同程度热裂的应力。对于热裂倾向测量每个试样两面上裂纹的总长度。在铸造试验期间使用没有涂层或喷镀的钢模，基于铸造喷出物、模清洁和试样的表面质量，将合金的粘模倾向定为0-5(“0”表示“没有粘模”，而“5”表示“最大粘模”)。

5 图2是显示钙添加量对含有二级锌的镁-铝基合金(Mg-5%Al)的热裂倾向的影响。显然，当锌含量低时，例如，约1wt%，合金的总裂纹长度随钙含量直到约1wt%而显著地增加，然后逐渐减少。但是，当锌含量高时，例如，约8wt%，钙对合金的总裂纹长度的影响是最小的，直到2wt%的钙添加量。

钙含量对同样镁-铝基合金的粘模倾向的影响说明于图3。对于含约1wt%的锌的Mg-5%Al合金，粘模倾向随钙添加量显著增加，尤其是，当钙添加量超过约0.6wt%时。另一方面，约8wt%的高锌含量可有效地降低直到约2wt%的钙添加量的该合金的这种倾向。

这些重要的发现形成了本发明的合金设计基础：高锌含量适应最佳高温性能又不损失压铸性的最大钙添加量。

15 本发明镁合金也可含有更少量的其它添加元素和杂质。例如，可将约0.2-0.5wt%的锰添加到该合金中，以使改进耐蚀性。硅是含在用来制备镁合金的工业纯镁锭中的典型杂质元素。本发明合金可含有直到0.05wt%的硅，它对性能没有有害作用。

铁、镍和铜是对镁合金的耐蚀性具有有害影响的杂质。所以，该合金最好20 含小于约0.004wt%的铁，小于约0.001wt%的镍和小于约0.008wt%的铜。

意外地发现，按本发明规定添加铝、锌和钙导致Mg-Al-Zn-Ca金属间化合物相析出，如图4所示，该相一般沿该合金初生镁晶粒的晶界分布。图5是该金属间化合物相的EDS(分散能谱)分析结果，它清楚地表明，该化合物含铝、镁、锌和钙。该金属间化合物相可具有一个标称化学计量式 $M_{gw}Al_xZ_{ny}Ca_z$ ；式25 中 $W=20-40\%$ (原子)， $X=15-25\%$ (原子)， $Y=15-30\%$ (原子)和 $Z=2-20\%$ (原子)。

本发明镁基合金在直到约150℃的温度下具有良好的抗蠕变性和高的抗拉强度。该合金在35MPa和150℃下较好具有200小时蠕变伸长小于约0.6%，在这样的试验条件下更好小于约0.3%。在约150℃该合金的屈服强度较好大于约110MPa，更好大于约115MPa。在同样的试验温度(约150℃)下，本发明30 合金较好具有极限抗拉强度大于150MPa，更好大于160MPa。很清楚，该合

B05:23

金优越的高温蠕变和抗拉性能起因于该合金中Mg-Al-Zn-Ca金属间化合物相的强化作用。较好，本发明合金含有约5-30%(体积)的金属间化合物相，更好约15-25%(体积)。

按ASTM标准E8-96测量，本发明合金在室温具有好的屈服强度和抗拉强度。在室温较好该合金具有至少约145MPa的屈服强度和至少约200MPa的极限抗拉强度，更好不小于约150MPa的屈服强度和不少于210MPa的极限抗拉强度。按ASTM标准B117-95测量，本发明合金的200小时盐雾腐蚀速率较好小于约0.25mg/cm²/天，更好小于约0.16mg/cm²/天。

当铸造期间按照热裂和粘模倾向评价时，本发明合金具有很好的铸造性。该合金特别适合作为模铸合金批量生产汽车动力部件。该合金也可用来通过包括重力铸和压力铸的其它标准铸造工艺，如模铸在热或冷室模铸机中生产部件。换句话说，这些部件可通过包括粉末冶金和半固工艺技术的其它技术由该合金来生产。本发明合金的生产可通过任何标准的合金生产工艺，使用标准的镁冶炼和合金化设备来完成。本发明合金最好不含任何贵重成分，以使可经济的工业生产。

通过下述实施例可进一步说明本发明，该实施例仅起说明目的，不限制本发明的范围。

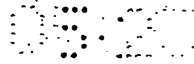
实施例1

用电阻冶炼技术制备具有列于下面表1的下述化学成分的镁基合金(其中，每个合金的余量为Mg和不可避免的杂质)。分别冶炼称为ZAC8502、ZAC8506和ZAC8512的合金，并用200吨热室模铸机在650℃的铸造温度下铸成试样。为了试验和评价要制作至少200组试样，即200份模铸件。

表1 镁基合金的化学成分(wt%)

合金	Al	Zn	Ca	Mg	Fe	Ni	Cu
ZAC8502	4.57	8.15	0.23	0.25	0.0021	0.0008	0.0001
ZAC8506	4.74	8.12	0.59	0.25	0.0020	0.0013	0.0033
ZAC8512	4.67	8.12	1.17	0.27	0.0022	0.0012	0.0033

将得到的试样进行150℃和35MPa(拉伸应力)的蠕变试验200小时，并进行室温和150℃的抗拉试验。蠕变试验按照ASTM标准E139-95进行，并在200小时测量总的蠕变伸长。将与其它镁基合金，即AZ91D和AE42比较的蠕



变试验结果示于图 6。

图 6 显示按照本发明制备的合金，即 ZAC8502、ZAC8506 和 ZAC8512 的蠕变伸长比标准镁基合金 AZ91D 小约一个数量级。本发明合金(在 ZAC8506 和 ZAC8512 的情况下)在 150 °C 的蠕变伸长与 AE42 合金相当或比 AE42 合金更好。

表 2 概括了在 150 °C 按照 ASTM 标准 E21-92 测量的这些合金的拉伸试验结果。

表 2：在 150 °C 的拉伸性能

合金	ZAC8502	ZAC8506	ZAC8512	AZ91D	AE42
0.2%屈服强度(MPa)	120	117	118	110	107
极限抗拉强度(MPa)	175	159	149	159	160
延伸率(%)	11.5	10.5	5.1	6.7	36

结果证明：按照本发明制备的合金的 150 °C 屈服强度高于普通的镁合金 AZ91D 和 AE42，而本发明合金的极限抗拉强度与 AZ91D 和 AE42 合金相当。本发明合金的延伸率高于 AZ91D 合金，但是显著低于 AE42 合金。

按照 ASTM 标准 E8-96 测量合金室温的拉伸性能。结果列于表 3。

表 3：在室温的拉伸性能

合金	ZAC8502	ZAC8506	ZAC8512	AZ91D	AE42
0.2%屈服强度(MPa)	165	146	151	150	138
极限抗拉强度(MPa)	230	219	206	230	220
延伸率(%)	3	5	3	3	9

从表 3 可以看出，当与镁合金 AZ91D 相比时，本发明合金具有相当或稍好的室温屈服强度、极限抗拉强度和延伸率。表 3 进一步表明，本发明合金的屈服强度和极限抗拉强度很好地相当于镁合金 AE42。但是，该合金的塑性(延伸率)低于 AE42 合金。

本发明合金还按照 ASTM 标准 B117-95 进行盐雾腐蚀性能试验。与 AZ91D 和 AE42 合金比较的该合金的 200 小时腐蚀速率示于图 7。如图 7 所示，本发明合金具有与其它镁基合金 AZ91D 和 AE42 同样的耐蚀性。

在一个相似的基础上评价该合金的模铸性。对于粘模和热裂试验每种合金的 200 份模铸件的每一个，并给每份试样一个综合级别 0-5 (“0”表示“最差”，



“5”表示“最理想”)。图8概括了试验合金的平均模铸性级别。结果说明本发明合金的模铸性级别稍低于AZ91D合金(它一般被认为是“模铸性最好”的镁合金),但是显著高于AE42合金。

上文叙述了本发明原理、最佳实施方案和操作方法。但是,不认为本发明
5 限于所述的特殊实施方案。这样,上述实施方案被认为是非限制性的举例说明,并应该懂得,本技术领域的熟练技术人员以这些实施方案可做出许多变化,而不脱离由下述权利要求确定的本发明的范围。

98 05 27

说明书附图

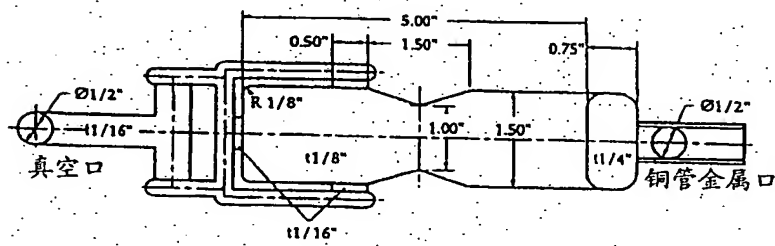


图 1

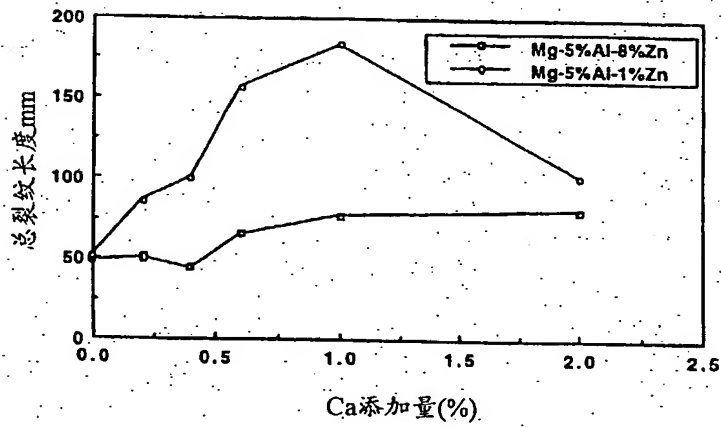


图 2

98 08 27

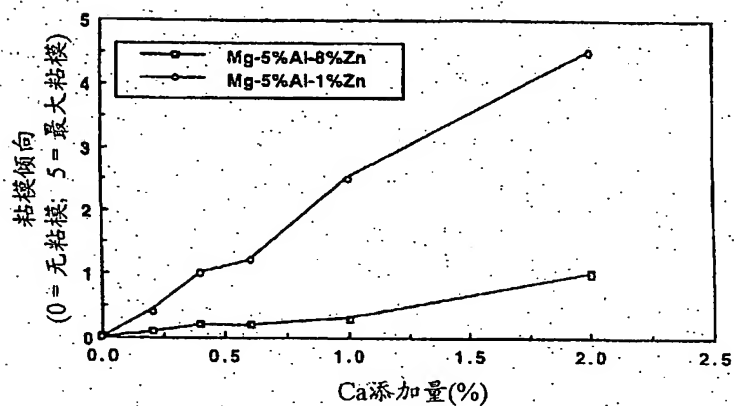


图 3

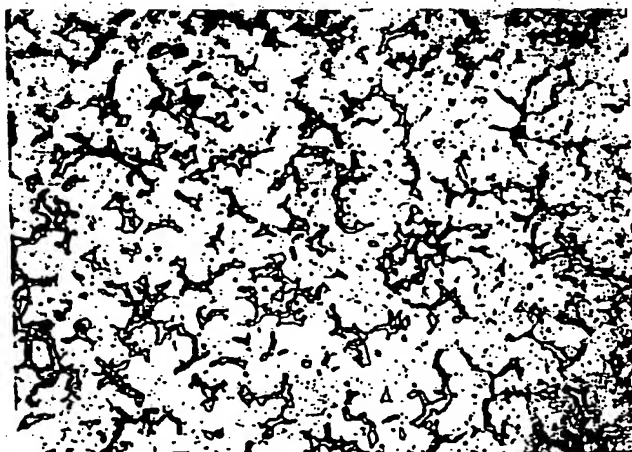


图 4

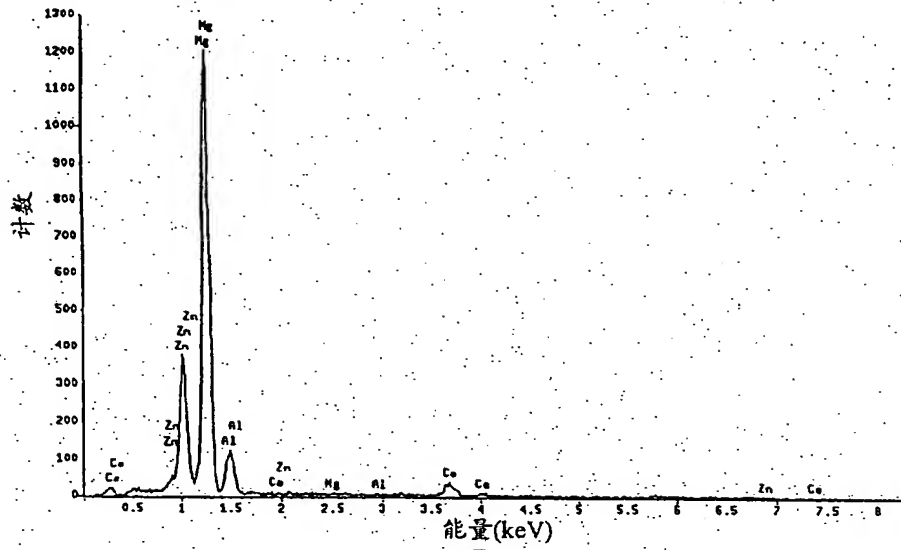


图 5

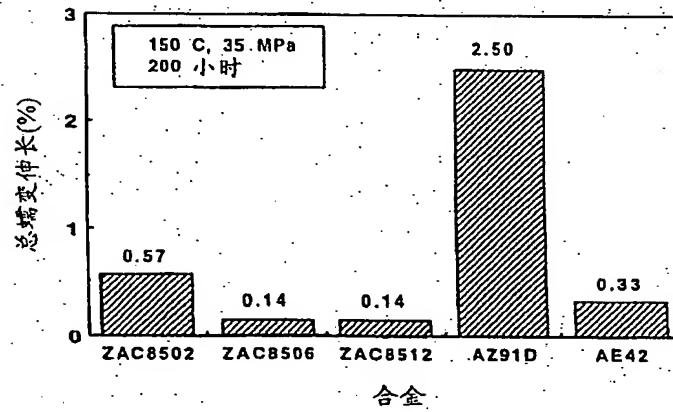


图 6

8 05-27

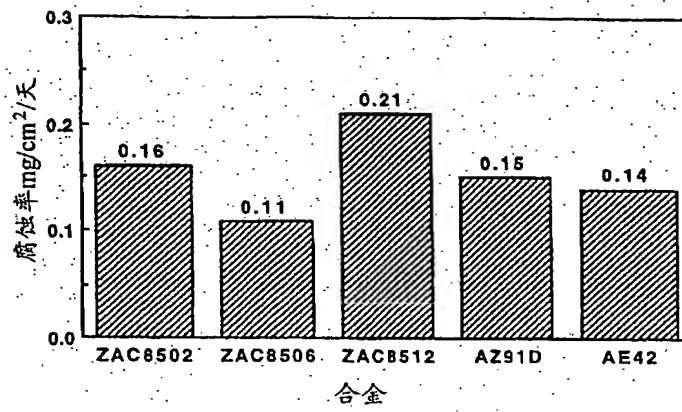


图 7

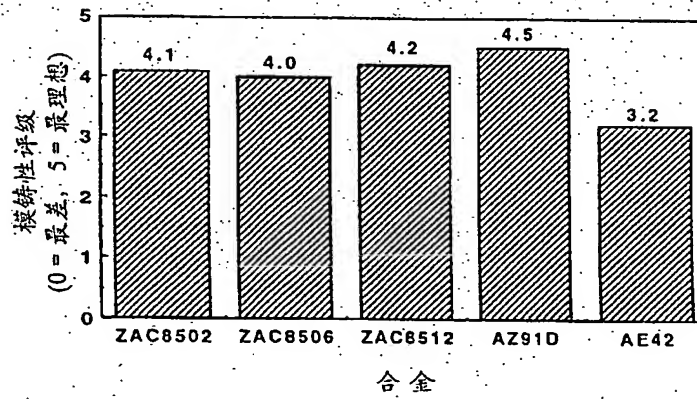


图 8